

金属錯体の抽出平衡におよぼす溶媒の影響

著者	秋葉 健一
号	356
発行年	1977
URL	http://hdl.handle.net/10097/11305

氏 名	あき 秋	ば 葉	けん 健	いち 一
授 与 学 位	工	学	博	士
学 位 授 与 年 月 日	昭和52年10月12日			
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項			
最 終 学 歴	昭和37年3月 福島大学学芸学部中学校教員養成課程理科専攻卒業			
学 位 論 文 題 目	金属錯体の抽出平衡におよぼす溶媒の影響			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 菅野 卓治 東北大学教授 瀬戸 邦夫 東北大学教授 鈴木 進 東北大学助教授 井上 泰			

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 言

溶媒抽出法は分離条件の設定が容易であり、迅速分離が可能であることから、とりわけその応用範囲は広く、物質の分離精製はもとより溶液内反応の解析においても有力な手段となっている。原子力関連分野においても炉材や核燃料の製錬、使用済燃料の再処理などのプラント規模から、微量のラジオアイソトープの分離のようなトレーサーレベルまで多岐にわたって溶媒抽出が用いられている。

抽出溶媒の選択にあたっては分離の基礎となる選択性、分配係数、溶質—溶媒間の相互作用などの要因が重要になると考えられる。しかしながら、溶媒の影響に関する系統的な研究はなく、溶媒の選択もなかば経験的になされてきた。これらのことから、抽出平衡に対する溶媒の影響を定量的に評価し、さらに平衡定数の推定や溶媒選択の尺度を確立することが必要とされる。

本研究では、酸性領域からの抽出、副反応が少ないこと、広い応用範囲などを考慮して、2-テノイルトリフルオロアセトン(TTA)とその金属錯体を含む抽出系を対象とした。抽出過程に含まれる諸平衡に対する有機溶媒の影響について検討し、それぞれの平衡定数間の関係や全抽出平衡に対する溶媒の効果を定量的に見積って、それらの規則性を明らかにした。

第2章 TTAおよび金属キレートの分配

キレート抽出系を酸素を持つ溶媒へも拡張するためエーテルおよびエステル溶媒でのTTAの分配挙動を調べた。有機相-水相間の分配係数(P)は、正則溶液の活量を示す(1)式より導いた(2)式により表わされる。

$$RT \ln a_A = RT \left\{ \ln \varphi_A + \varphi_B \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right) \right\} + V_A \varphi_B^2 (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1)$$

ここでXはモル分率、 φ は容積分率、Vは分子容および δ は溶解度パラメーターである。

$$\log P_A = \log \frac{C_{A, \text{org}}}{C_{A, \text{aq}}} = \frac{V_A}{2.303RT} (\delta_{\text{aq}} + \delta'_{\text{org}} - 2\delta_A) (\delta_{\text{aq}} - \delta_{\text{org}}) \quad (2)$$

$$\delta'_{\text{org}} = \delta_{\text{org}} + \frac{RT}{\delta_{\text{aq}} - \delta_{\text{org}}} \left(\frac{1}{V_{\text{org}}} - \frac{1}{V_{\text{aq}}} \right)$$

エノール型TTAの分配係数(P_e)は酸素を持つ溶媒の場合でも(2)式で整理できることが明らかにされ、分配係数はケトン \geq エステル $>$ エーテル $>$ 不活性溶媒 $>$ アルコールの順に低下することがわかった。

3価のスカンジウムおよびユーロピウムはTTAと MA_3 の形で抽出され、その分配係数(P_{MA_n})はTTAの分配係数(P_{HA})と(3)式の規則的關係にあることが明らかにされた。

$$\log P_{\text{MA}_n} \beta_n = n \cdot \log P_{\text{HA}} + \text{const} \quad (3)$$

β_n はキレートの安定度である。この式は配位飽和錯体に対しては、不活性溶媒のみならず、酸素を持つ溶媒に対しても適用できる。

第3章 2価金属キレートの分配

前章において明らかにされた分配の規則性は他のキレートについても成り立つと考えられ、本章では亜鉛、ウラニルおよびベリリウムの2価金属キレートの分配について調べた。

亜鉛およびウラニル-TTAキレートのパラフィン溶媒への溶解度は小さく、一部鎖体の損失が起る。亜鉛の分配比は錯体の濃度の影響を受けぬが、ウラニルの分配比は濃度が増すにつれ減少することがパラフィン系溶媒で認められた。

ベリリウム-TTAキレートの抽出速度は、不活性溶媒 $<$ エーテル $<$ エステル $<$ ケトン、アルコ

ールの順に増大する。不活性溶媒では高 pA 領域での平衡値を得ることは困難であるが、酸素を持つ溶媒の使用により抽出速度を増し、また全 pA 領域において平衡値を得ることができる。

2 価金属キレートについても分配係数は(3)式の関係で表わすことができた。また、抽出定数 ($K_{ex} = \beta_n K_a^n P_{MA_n} P_{HA}^{-n}$) は溶媒の種類に関係なく一定値をとることが確かめられた。キレートの分配係数の相互比較についても検討し、溶解度パラメーターや分子容の見積りに対する問題を整理した。

第 4 章 配位溶媒への抽出

配位座の満たされない金属キレートが電子受容体、配位能を有する溶媒が電子供与体として作用し、協同効果により大巾な分配比の増大がもたらされる。未飽和の配位座を有する亜鉛、ウラニルおよびユーロピウム-TTA キレートについて、配位能を持つ溶媒であるアルコール、エーテル、エステルおよびケトン類への抽出挙動を調べた。

配位溶媒への抽出種は溶媒分子 (S) の付加した $ZnA_2 \cdot S$, $UO_2 A_2 \cdot S$ および $EuA_3 \cdot mS$ ($m=1, 2$) と推定され、配位溶媒による分配比の増大 $\Delta \log D_{M,S}$ は $Eu > U \geq Zn$ となる。2 分子の溶媒の付加するユーロピウムではより大きな協同効果が認められた。

一定の pA における配位溶媒への分配比 ($\log D_{M,S}$) と TTA の分配係数 $\log P_{HA}$ の間には、(4) 式の関係のあることが見出された。

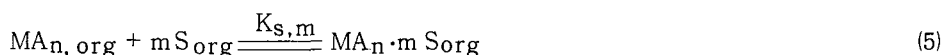
$$\log D_{M,S} (pA = \text{const}) = a \cdot \log P_{HA} + b \quad (4)$$

a および b は溶媒のグループ毎に実験的に決める定数である。この関係は溶媒付加のない場合の(3)式と類似しており、配位溶媒のもつ二つの主要な役割、i) 不活性媒質としての効果と ii) 配位試薬としての効果、を評価することにより説明できる。(4)式の経験則を利用して分配比の予測を試み、実測値と一致することが確かめられた。

第 5 章 TBP 付加錯体生成の規則性

協同効果抽出は溶媒によって大きく影響を受けることから、TTA-TBP (tributyl phosphate) 系における付加錯体生成への溶媒効果の定量的な評価を試みた。

付加錯体生成を(5)式で表わす。



付加錯体生成定数を活量を用いて表わすと、

$$K_{s,m}^0 = \frac{a_{MA_n \cdot mS}}{a_{MA_n} a_S^m} = \frac{X_{MA_n \cdot mS}}{X_{MA_n} X_S^m} \cdot \frac{\gamma_{MA_n \cdot mS}}{\gamma_{MA_n} \gamma_S^m} \quad (6)$$

になる。ここで活量の基準を純物質液体とすると $K_{s,m}^0$ は溶媒に依存しない定数となる。溶媒の影響は活量係数 (γ) によって表わされ、これは正則溶液の近似により、(1)式から導いた(7)式により、溶解度パラメーター δ と分子容 V を用いて計算できる。

$$\log \gamma_A = \log \frac{V_A}{V_B} + \frac{1}{2.303} \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right) + \frac{V_A}{2.303 RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (7)$$

計算に必要な付加錯体の溶解度パラメーターは実測の生成定数から見積ることができた。

たとえば $\delta_{ZnA_2 \cdot S} = 9.4$ が得られた。

生成定数と活量係数の間には(6)式の関係の成り立つことが、 $ZnA_2 \cdot S$ 、 $UO_2A_2 \cdot S$ および $ScA_3 \cdot S$ などの 1 : 1 付加錯体について明らかにされた。ユーロピウムキレートは TBP と $EuA_3 \cdot S$ と $EuA_3 \cdot 2S$ の 2 種の付加体を生成するが、その逐次生成定数あるいは全生成定数の溶媒による変化はそれぞれ活量係数と規則的関係にあることが明らかにされ、異なる付加体間の生成定数の比較も可能となった。たとえば比較的測定が容易な全生成定数より逐次生成定数を推定することも可能である。

(6)および(7)式をもとにして付加錯体生成定数の溶媒による変化の一般性について考察し、溶媒の溶解度パラメーター (δ_{org}) との間の直線関係が導かれた。

$$\log K_{s,m} = 2B \delta_{org} - C - \log \frac{V_{MA_n} \cdot mS}{V_{MA_n} V_S^m} + \frac{m}{2.303} + \log K_{s,m}^0 - 3m \quad (8)$$

ここで右辺第 2 項以下は錯体によって決まる定数であり、溶媒の影響を受けるのは右辺第 1 項のみである。 δ_{org} の係数 B は付加錯体生成に関与する各化合物の溶解度パラメーター および分子容から計算できる定数であり、同一組成の付加体では等しい値をとる。したがって、種々の付加錯体の生成定数 $\log K_{s,m}$ は δ_{org} に対してプロットすると勾配 $2B$ の直線関係になり、これにより生成定数の整理ができることが示された。協同効果抽出定数についても同様に整理でき、溶媒の選択にあたっては溶解度パラメーターによる考察が重要であることが明らかとなった。

第 6 章 酸化トリアルキルホスフィン付加錯体

配位能が強い trioctyl phosphine oxide (TOPO), tris(2-ethylhexyl)phosphine oxide (TEHPO) および tributyl phosphine oxide (TBPO) とのウラニル-TTA キレートの協同効果抽出について調べた。いずれの酸化ホスフィン (R_3PO) とも 1 : 1 付加錯体 $UO_2A_2 \cdot S$ のみ生成し、高次の付加錯体の生成は認められない。

ウラニルキレートとの付加錯体生成を利用して酸化トリアルキルホスフィンを定量し、その 2 相間分配係数 (P_{R_3PO}) を求めた。分配係数は $TOPO > TEHPO > (TBP) > TBPO$ となり、それぞれ(9)式により整理できる。

$$\frac{\log P_{R_3PO}}{\delta_{aq} - \delta_{org}} = \frac{V_{R_3PO}}{2.303 RT} (\delta_{aq} + \delta'_{org} - 2 \delta_{R_3PO}) \quad (9)$$

これより各付加剤の溶解度パラメーターは $\delta_{TOPO} = 10.5$, $\delta_{TEHPO} = 11.0$ および $\delta_{TBPO} = 11.3$ となる。

ウラニルキレートと酸化ホスフィンとの付加錯体生成定数は、 $TOPO, TBPO > TEHPO > TPPO$ (triphenyl phosphine oxide) の順に低下し、溶媒による変化はTBP付加体の場合に類似している。

生成定数を用いて見積った各付加錯体の溶解度パラメーターは、 $\delta_{MA_2 \cdot TBPO} = 9.3$, $\delta_{MA_2 \cdot TOPO} = 9.5$ ならびに $\delta_{MA_2 \cdot TEHPO} = 10.0$ となる。

TBP付加錯体の場合と同様にして、各化学種の活量係数との関係を見ると、生成定数は規則的に変化していることが認められた。

また、各付加体の生成定数 $\log K_S(UO_2A_2 \cdot R_3PO)$ はそれぞれ(8)式にもとづいて、溶媒の溶解度パラメーターに対して直線関係で示すことができた。この際付加剤のちがいによる勾配(2B)への影響は小さく、各付加体がほとんど平行した直線になることが見出された。

この規則性により、溶媒による差異を見積ることができ、平衡定数の予測や溶媒選択の目安として利用できる。

第8章 総括

抽出過程に含まれる試薬およびキレートの分配、付加錯体生成ならびに関連する諸平衡について溶媒効果の観点から検討した。正則溶液からのアプローチにより、それぞれの平衡定数におよぼす溶媒の影響を評価することが可能となった。個々の平衡定数について認められた規則性を応用して、協同効果抽出に対する溶媒の効果も定量的に予測することができ、実測値と一致することが確かめられた。協同効果抽出には溶解度パラメーターの小さいパラフィン系溶媒の使用が特に有効であることが示された。

たゞ一種の溶媒についてのデータから、他の多くの溶媒についてのデータの推定が可能となり、溶媒の選択や抽出条件の選定にも役立つと考えられる。同様のことは他の抽出系へも応用できると考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

溶媒抽出法は原子力の分野において鉱石からのウランの製錬、使用済核燃料の再処理、RI製造における分離精製、超ウラン元素の製造など工業的規模から実験室規模に至るまで原子炉化学工学の広い範囲で用いられている重要なプロセスの一つである。溶媒抽出においては分配係数などへの溶媒の影響が極めて大きいにもかかわらず、これに関する系統的な研究は行われていない。

本論文は、抽出平衡に対する有機溶媒の影響を系統的に研究し、溶媒の効果が定量的に扱えることを明らかにしたもので全文7章よりなる。

第1章は緒論であり、原子力における溶媒抽出の位置づけと本研究の目的および意義を述べている。

第2章では抽出剤の分配挙動について述べ、種々の溶媒による分配係数の変化は正則溶液論にもとづいた取扱いにより、溶解度パラメーターを用いて整理できることを明らかにした。また3価のスカンジウムおよびユーロピウム錯体の分配係数は抽出剤の分配係数と一定の相関性のあることを明らかにしている。

第3章では亜鉛、ウラニルおよびベリリウムの2価イオンの錯体の分配について調べ、3価金属の錯体と同様に錯体と抽出剤の分配係数の対数の間に直線関係のあることを示している。

第4章では溶媒和錯体を作る場合、すなわち溶媒自身による協同効果について検討し、抽出種を決定するとともに配位溶媒の媒質としての役割と配位子としての役割を評価し、分配の規則性を見いだしている。

第5章では種々の金属錯体の中性配位子TBPとの協同効果抽出について検討し、有機相における付加錯体生成は溶媒の影響を強く受けることを示し、正則溶液に準じた取扱いにより溶媒の効果を定量的に説明している。また付加錯体生成定数の対数は有機溶媒の溶解度パラメーターと直線関係になることを明らかにしている。

第6章では酸化トリアルキルホスフィンとの協同効果抽出について検討している。すなわち中性配位子の分配係数は溶解度パラメーターを用いて整理できることを示し、また付加錯体の組成を決定し、その生成定数を求めて溶媒による平衡定数の変化の規則性を明らかにしている。

第7章は総括であり、以上の結果を利用して抽出プロセスに含まれる諸平衡の平衡定数を定量的に予測できることを述べている。

以上要するに本論文は原子炉化学工学の重要なプロセスである溶媒抽出における有機溶媒の影響を正則溶液に準じた取扱いをすることにより定量的に評価できることを示しており、溶媒の選択や平衡定数の予測に定量的な尺度を与えたものであって、原子核工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。